This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 18/28, C09J 175/04 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/23172**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 1995 (31.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00570

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1995 (16.02.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 06 211.7 25. Februar 1994 (25.02.94) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: GRÜNEWÄLDER, Bernhard; Kölner Strasse 92, D-41363 Jüchen (DE). KLEIN, Johann; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter; Adolf-Butenandt-Strasse 25a, D-27616 Beverstedt (DE). DZIALLAS, Michael; Hermann-Löns-Weg 3, D-42781 Haan (DE). THIELE, Lothar; Rosslenbruch 14, D-42799 Leichlingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SOLVENT-FREE SINGLE-COMPONENT POLYURETHANE ADHESIVES

(54) Bezeichnung: LÖSUNGSMITTELFREIE EINKOMPONENTEN-POLYURETHANKLEBSTOFFE

(57) Abstract

The invention concerns low-viscosity, at least substantially solvent-free polyurethane adhesives with a long shelf life. Such adhesives can be produced from polyols, bi- or polyfunctional isocyanate compounds and on average monofunctional hydroxy compounds which have hydroxy numbers of 30 to 250 and are liquid at room temperature.

(57) Zusammenfassung

Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Polyurethanklebstoffe mit guter Lagerstabilität, können aus Polyolen, di- oder polyfunktionellen Isocyanatverbindungen und im Mittel monofunktionellen, bei Raumtemperatur flüssigen Hydroxylverbindungen mit Hydroxylzahlen von 30 bis 250 hergestellt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft lösungsmittelfreie einkomponentige Polyurethan-Klebstoffe und ihre Verwendung zum Verkleben flexibler und starrer Substrate.

Stand der Technik

Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffe sind z.B. aus dem Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. W. Becker, D.Braun, S. 650, Hanser-Verlag, München, 1993, und J. Fock, D.Schedlitzki, Adhäsion, 32, Nr.10, S.13, (1988) bekannt. Es handelt sich bei ihnen um mit Isocyanatgruppen terminierte Prepolymere, die aus Polyether- oder Polyesterpolyolen durch Umsetzung mit einem stöchiometrischen Überschuß von di- oder polyfunktionellen Isocyanaten hergestellt werden.

Gegenüber zweikomponentigen Polyurethanklebstoffen bieten sie dem Anwender den Vorteil, daß das Mischen zweier Komponenten, bei dem zudem genaue Mischungsverhältnisse eingehalten werden müssen, entfällt. Die Aushärtung der Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe erfolgt durch den Zutritt von Wasser

oder Wasserdampf, im allgemeinen in der Form von Luftfeuchtigkeit.

Sowohl lösungsmittelhaltige als auch lösungsmittelfreie Klebstoffe sind bekannt.

Aus der US 5 102 714 ist ein lösungsmittelfreier, haftklebriger Einkomponenten-Polyurethanklebstoff bekannt, dessen Verhältnis von NCO:OH ("isocyanate index") zwischen 0,85:1 und 1,15:1 liegt. Die hier beschriebenen Klebstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sich nach dem Abbinden, falls gewünscht, wieder rückstandsfrei vom benetzten Substrat lösen lassen.

In der DE 31 39 967 A1 werden beispielsweise Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben, die tertiäre Stickstoffatome und Phosphorsäureester enthalten und sich durch besonders kurze Abbindezeiten auszeichnen. Die Polyurethane werden hier aus di- und trifunktionellen Polyolen und technischem Diphenylmethandiisocyanat aufgebaut.
Wegen der Verwendung trifunktioneller Reaktanden steigt di Viskosität erwartungsgemäß stark an, so daß die Klebstoffe 5 bis 50 Gew.% eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittels enthalten, damit Viskositäten von 1.000 bis 20.000, vorzugsweise von 3.000 bis 6.000 mPas erhalten werden.

In der EP 103 453 A2 werden Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffe beschrieben, die aus Reaktionsprodukten von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen und Diphenylmethandiisocyanat aufgebaut sind und als

Härtungsbeschleuniger Bis-[2-N,N-(dialkylamino)alkyl)]ether enthalten. Angaben über die Viskosität der Klebstoffe sind dieser Schrift nicht zu entnehmen. Die Anwendung für die Direktverglasung von Scheiben im Automobilbau läßt jedoch eine relativ hohe Viskosität erwarten. Außerdem enthalten alle diese Klebstoffe Lösungsmittel.

In der EP 300 388 A2 werden Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben, denen Reaktionsprodukte aus Amin und Isocyanat zugefügt wurden, um eine Erhöhung der Viskosität bzw. eine strukturviskose Einstellung der Klebstoff-Massen zu erreichen.

In der GB 21 37 638 A werden thermisch aktivierbare Polyurethanschmelzklebstoffe beschrieben, bei denen bis zu 40 mol % der NCO-Gruppen mit einem monofunktionellen Reaktanden umgesetzt werden. Durch den monofunktionellen Reaktanden wird die Aktivierbarkeit der Klebstoffe durch Wärmeeinwirkung verlängert. Als monofunktionelle Reaktanden werden bevorzugt monofunktionelle Alkohole mit 4 bis 14 C-Atomen eingesetzt. Die offenbarten Klebstoffe enthalten zwar keine Lösungsmittel, sind aber bei Raumtemperatur fest und müssen deshalb bei Temperaturen von 60 bis 100 °C appliziert werden.

Aus der DE 12 51 521 A1 ist die Umsetzung von technischem Diphenylmethandiisocyanat, das Monomere mit höherer Funktionalität als 2 enthält, mit monofunktionellen Alkoholen zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den übrigen Komponenten von Polyurethankunststoffen beschrieben. Als geeignete Alkohole werden unter anderem die gesättigten linearen Alkohole der homologen Reihe von Ethanol bis Eicosanol genannt. Auch

die Verwendung von Ricinoleylalkohol, einem bifunktionellem Alkohol, wird in Beispiel 3 genannt. Die Polyurethane werden für Gießharze und Schäume verwendet. Ein Hinweis zur Herstellung niedrigviskoser, lösungsmittelfreier, lagerstabiler einkomponentiger Polyurethanklebstoffe findet sich nicht.

Aus der EP 19 375 A2 ist bekannt, technischem Diphenylmethandiisocyanat monofunktionelle Verbindungen zuzusetzen, um seine Funktionalität zu reduzieren. Als besonders geeignet werden monofunktionelle lineare Alkanole mit 6 bis 18 C-Atomen genannt. Auch verzweigte Alkohole, Amine und Säuren, insbesondere Tallölfettsäure werden allgemein als geeignet beschrieben. Die Polyurethane werden für Schäume verwendet; ein Hinweis zur Herstellung von einkomponentigen Klebstoffen findet sich nicht.

In der bereits erwähnten EP 300 388 A2 werden zwar Addukte von monofunktionellen Verbindungen mit Polyisocyanaten beschrieben, die auch in situ erzeugt werden können, die Additionsprodukte werden aber gerade zur Erhöhung der Viskosität eingesetzt.

In der DE 41 14 022 A2 wird die Verwendung von partiell dehydratisiertem Ricinusöl als Reaktivbestandteil einer Polyolkomponente für Zweikompnenten-Polyurethanklebstoffe beschrieben. Über die Menge an dehydratisiertem Ricinusöl können die offene Zeit und die Topfzeit der Klebstoffe verlängert werden. Eine Lehre zur Herstellung niedrigviskoser, lösungsmittelfreier, lagerstabiler einkomponentiger Polyurethanklebstoffe kann der Schrift nicht entnommen werden.

Ein Teil der bisher bekannten Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe hat den Nachteil, daß wegen der hohen Viskosität der Basispolymeren zur Erreichung einer verarbeitbaren Viskosität Lösungsmittel zugesetzt werden müssen, die unter Umständen toxikologisch bedenklich sind, auf jeden Fall aber zu einer Geruchsbelästigung führen.
Durch Verwendung von reinem Diphenylmethandiisocyanat, das frei von höherfunktionellen Anteilen ist, können zwar im Prinzip lösungsmittelfreie Klebstoffe hergestellt werden, doch steht deren Anwendung die relativ hohe Flüchtigkeit des reinen Diphenylmethandiisocyanats in Verbindung mit seinem toxikologischen Potential entgegen.

Aufgabe der Erfindung ist demnach, durch teilweise Substitution der Polyole durch im Mittel monofunktionelle Alkohole, insbesondere bei Raumtemperatur flüssige Alkohole mit Hydroxylzahlen von 30 bis 250, Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe zur Verfügung zu stellen, die

- toxikologisch relativ unbedenkliche Polyisocyanate mit einer mittleren Funktionalität > 2, insbesondere das polymere Diphenylmethandiisocyanat, enthalten,
- eine so niedrige Eigenviskosität aufweisen, daß kein Zusatz von organischem Lösungsmittel erforderlich ist, um verarbeitbar zu sein, und
- auch nach längerer Lagerung sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen weder einen nicht akzeptablen Viskositätsanstieg noch Ausfällungen zeigen, und
- keinerlei Einbußen bezüglich der klebetechnischen Eigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, enthaltend

a) Prepolymere, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität größer als 2 und bis zu 4,
b) gewünschtenfalls Zusatzstoffe,
c) gewünschtenfalls Lösungsmittel,

bei denen die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen, die bei Raumtemperatur flüssig sind und eine Hydroxylzahl von 30 bis 250, bevorzugt 50 bis 150, aufweisen, darstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Klebstoffe zur Verklebung beliebiger Substrate.

Die erfindungsgemäßen Prepolymeren können durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Alkoholen, die Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen darstellen, unter Ausbildung von Urethangruppen und endständigen Isocyanatgruppen erhalten werden.

Als Polyole können die dem Fachmann bekannten, in der Polyurethanchemie üblichen Polyether- und Polyester-Polyole verwendet werden, wie sie z.B. in Ullmannns Enzyklopädie der

technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 304-5, Verlag Chemie, Weinheim, beschrieben sind.

Die verwendeten Polyole sind bevorzugt difunktionell und weisen Hydroxylzahlen von 10 bis 200, bevorzugt von 25 bis 100 auf.

Wegen ihrer niedrigen Ausgangsviskosität werden bevorzugt Polyetherpolyole auf der Basis von Propylenoxid eingesetzt, besonders bevorzugt difunktionelle Polypropylenglykole mit Molekulargewichten (Zahlenmittel) von 1000 bis 6000.

Aus der Definition der mittleren Funktionalität der polyfunktionellen Isocyanate von > 2 geht hervor, daß sowohl Isocyanate mit einer Funktionalität von 3 oder höher allein oder in Abmischung mit Isocyanaten mit einer Funktionalität von 2 verwendet werden können.
Die Obergrenze der mittleren Funktionalität der polyfunktionellen Isocyanate liegt bei 4.

Als polyfunktionelle Isocyanate mit einer mittleren Funktionalität > 2 können die in der Polyurethanchemie üblichen, dem Fachmann bekannten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. in Ullmannns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 303-4, Verlag Chemie, Weinheim, beschrieben sind. Als Beispiele seien über Biuretgruppen trimerisiert Isocyanate, wie etwa trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat Desmodur(R) N, oder deren Gemische mit Diisocyanaten oder über Isocyanuratgruppen trimerisierte Isocyanate oder ihre Gemische mit Diisocyanaten genannnt. Auch die Addukte von Diisocyanaten an Polyole, z.B. von Toluylendiisocyanat an

Trimethylolpropan sind geeignet. Bevorzugt werden aromatische di- oder polyfunktionelle Isocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Diphenylmethandiisocyanat in seiner technischen, höherfunktionelle Moleküle enthaltenden Qualität, die z.B. unter der Bezeichnung Desmodur(R) VKS-H (Bayer AG, Leverkusen) im Handel ist.

Die zur anteiligen Substitution der Polyole eingesetzten monofunktionellen Alkohole müssen so beschaffen sein, daß die klebetechnischen Eigenschaften nicht negativ beeinflußt werden. Weiterhin darf auch nach längerer Lagerung bei tiefen oder höheren Temperaturen keine Veränderung des Klebstoffs auftreten, dergestalt, daß sich Ausfällungen bilden oder es zu einem Viskositätsanstieg auf über 25.000 [mPas] kommt.

Geeignete monofunktionelle Alkohole liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor, wobei unter Raumtemperatur Temperaturen von 18 bis 23 °C zu verstehen sind. Die geeigneten Alkohole haben Hydroxylzahlen von 30 bis 250, bevorzugt von 50 bis 150. Besonders geeignet im Sinne der Erfindung sind die sogenannten Guerbet-Alkohole, die durch Selbstkondensation von Alkoholen unter dem Einfluß von Alkali bei 200 bis 260 °C gebildet werden. Besonders eignen sich Guerbetalkohole mit 16 bis 28 C-Atomen.
Auch die Umsetzungsprodukte von Guerbetalkoholen mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylenoxid, sind im Sinne der Erfindung verwendbar.

Weiterhin eignen sich Monoalkohole, die sich von Estern der Ricinolsäure mit Alkoholen ableiten, z.B. Ricinolsäuremethylester.

Neben den Guerbetalkoholen, die überwiegend in streng monofunktioneller Form vorliegen, eignen sich auch solche Hydroxylverbindungen, die eine mittlere Funktionalität von etwa 1 aufweisen.

Besonders gut eignet sich für diesen Zweck partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit Hydroxylzahlen von 50 bis 150, bevorzugt von 60 bis 110. Das partiell dehydratisierte Ricinusöl kann auf an sich bekannte Weise, z.B. nach der Lehre der britschen Patentschrift GB-B 671 638 aus Ricinusöl durch Zusatz von ca. 0,5 Gew.% phosphoriger Säure durch Erhitzen auf 230 bis 260 °C hergestellt werden.

Weiterhin eignen sich Triglyceride von ungesättigten Fettsäuren, die durch partielle oder vollständige Epoxidation und nachfolgende partielle oder vollständige Ringöffnung mit Alkoholen oder Carbonsäuren in im statistischen Mittel monofunktionelle Alkohole überführt wurden. Auch partiell acylierte Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride mit Alkoholen sind geeignet.

Die erfindungsgemäßen Monoalkohole werden zur Substitution der Polyole in Mengen von 5 bis 60 Gew.%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.% bezogen auf das Polyol eingesetzt.

Den erfindungsgemäßen Prepolymeren können Zusatzstoffe wie Katalysatoren zur Beschleunigung der Aushärtung, z.B. tertiäre Amine wie Dimorpholinodiethylether, Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether oder Sn-Verbindungen wi z.B. Dibutylzinndilaurat oder Zinn-II-octoat, Alterungs-

und Lichtschutzmittel, Trockenmittel, Stabilisatoren, z.B. Benzoylchlorid, Haftvermittler zur Verbesserung des Adhäsion, Weichmacher, z.B. Dioctylphthalat, sowie Pigmente und Füllstoffe zugegeben werden.
Die Mengen der Zusatzstoffe liegen zwischen 0,01 und etwa 20 Gew.% bezogen auf den Klebstoff.

Es ist möglich, wenngleich nicht bevorzugt, auch Lösungsmittel, wie z.B. aromatische Lösungsmittel oder Ester wie Butylacetat oder Dimethylformamid den erfindungsgemäßen Klebstoffen in Mengen von bis zu 5 Gew.% - bezogen auf den Klebstoff - zuzusetzen.

Bei Verwendung von Zusatzstoffen und Lösungsmittel verringert sich der Anteil des erfindungsgemäßen Präpolymeren in der Zubereitung, in der Regel entsprechend dem Anteil der Zusatzstoffe und des Lösungsmittels, auf mindestens 75%.

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Isocyanate sollte in der Regel unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser gearbeitet werden, d.h., es müssen wasserfreie Rohstoffe eingesetzt werden, und der Zutritt von Feuchtigkeit während der Reaktion ist zu vermeiden.

Die Herstellung der Prepolymere kann durch Umsetzung des Gemisches aus Polyolen und monofunktionellem Alkohol mit einem stöchiometrischen Überschuß von di- oder polyfunktioneller Isocyanatverbindung erfolgen.
Nach einer anderen Ausführungsform ist es auch möglich, die monofunktionelle Hydroxylverbindung in einer vorgeschalteten Reaktion mit der Isocyanatverbindung umzusetzen.

Üblicherweise werden das Polyol und der im Mittel monofunktionelle Alkohol bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren vermischt. Falls gewünscht, kann ein Beschleuniger zugegeben werden. Anschließend wird das Polyisocyanat unter Rühren zugefügt. Falls gewünscht, kann dabei auf Temperaturen von 50 bis 150 °C erwärmt werden.
Das NCO:OH-Äquivalent-Verhältnis liegt dabei zwischen 2,5:1 bis 15:1, bevorzugt zwischen 4:1 und 10:1.

Man läßt die Mischung solange reagieren, bis der theoretische Gehalt an NCO-Gruppen erreicht ist, d.h. der Wert, der sich ergibt, wenn alle Hydroxylgruppen abreagiert sind und nur noch überschüssige NCO-Gruppen vorliegen. In der Regel betragen die Reaktionszeiten zwischen 10 Minuten und 3 Stunden.

Nach Erreichen des gewünschten NCO-Gehaltes läßt man das Prepolymer abkühlen. Falls gewünscht, können anschließend noch weitere Zusatzstoffe wie Trockenmittel, Stabilisatoren oder Härtungsbeschleuniger zugefügt werden.

Die auf diese Weise hergestellten Klebstoffe können Viskositäten von 3.000 bis 25.000 mPas, bevorzugt 5.000 bis 10.000 mPas aufweisen, bestimmt mit dem Brookfield-Viskosimeter LVT, mit geeigneter Spindel, bei geeigneter Umdrehungszahl pro Minute bei 20°C.

Bis zu ihrer Verwendung werden die Klebstoffe in verschlossenen Gebinden unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Der Auftrag der einkomponentigen Klebstoffe auf die Substrate kann durch Gießen, Streichen, Rakeln, Walzen, Spritzen oder Auftragen einer Klebstoffraupe erfolgen.

Bevorzugt werden einkomponentige Polyurethanklebstofe für solche Substrate eingesetzt, die bereits Wasser enthalten oder einen leichten Zutritt von Luftfeuchtigkeit ermöglichen. Dazu gehören Werkstoffe wie Holz, Spanplatten, Schaumstoffe und andere poröse Substrate. Sofern für die Aushärtung Feuchtigkeit ausschließlich aus der Luft geliefert werden muß, darf die relative Feuchte gewisse Mindestwerte, in der Regel 40 Prozent bei Raumtemperatur nicht unterschreiten. Andernfalls kann durch Aufsprühen von Wassernebeln die erforderliche Feuchtigkeit zugeführt werden.

Nach dem Klebstoffauftrag müssen die Substrate innerhalb eines gewissen Zeitraums, der offenen Zeit, zusammengefügt werden. Die offene Zeit kann je nach verarbeitungstechnischen Anforderungen von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden variieren. Sie wird wesentlich bestimmt durch die chemische Zusammensetzung des Klebstoffs, die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur.

Das Verkleben der Substrate kann unter einem geringen Anpreßdruck von etwa 2 bis 20 N/cm^2 erfolgen, bis der Klebstoff eine gewisse Anfangsfestigkeit erreicht hat.

Die erfindungsgemäßen Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe können für wichtige industrielle Klebeprozesse verwendet werden, z.B. für die großflächige Verklebung von

Schichtstoffplatten, für die Verklebung von Blechen, die Verklebung von Kunststoffen und von Holzwerkstoffen. Auch die Anwendung im Bausektor zur Verklebung von Zement und Gipsplatten oder Mineralfaserplatten ist denkbar.
Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt in der Verklebung von Weichschaumplatten für Dichtungs- und Verpackungszwecke. Auch die Verklebung von Folienverbunden ist möglich.

Beispiele

Alle prozentuale Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsprozent.

Beispiel 1:

Auswahl geeigneter Monoalkohole

Um den Einfluß von verschiedenen Monoalkoholen bei der Reaktion mit höherfunktionellem technischen Diphenylmethandiisocyanat zu überprüfen, wurde technisches MDI (Desmodur VKS-H(R), Bayer), das eine Funktionalität von 2,7 besitzt, mit soviel Monoalkohol umgesetzt, daß eine mittlere Funktionalität von 2,0 resultiert.
Dafür wurden jeweils 100 g Desmodur VKS-H(R) mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen der verschiedenen Monoalkohole bei 50 °C umgesetzt, bis der angegebene NCO-Gehalt erreicht war. Anschließend wurde die Viskosität mit dem Brookfield-Viskosimeter bei 20 °C mit Spindel 6 bei 20 Umdrehungen pro Minute gemessen.

Tabelle 1:

Bsp	Monoalkohol	Menge [g]	NCO-Gehalt [%]	Viskosität [mPas]
1a	Methanol	5,9	22,0	10.000
1b	Ethanol	8,5	21,4	7.000
1c	1-Propanol	11,1	20,9	5.250
1d	2-Propanol	11,1	20,9	kristallin
1e	1-Butanol	13,7	20,4	6.750
1f	1-Octanol	24,0	18,8	kristallin
1g	2-Ethylhexanol	24,0	18,8	4.250
1h	Rilanit G 20	54,5	15,1	1.400
1i	Edenor MeRi	67,7	13,9	1.750
1j	Lorol C 18	50,0	15,6	kristallin

Rilanit G 20(R) (Henkel) ist ein Guerbetalkohol mit 20 C-Atomen und einer Hydroxylzahl von 190.
Edenor MeRi(R) (Henkel) ist Ricinolsäuremethylester mit einer Hydroxylzahl von 153.
Lorol C 18(R) (Henkel) ist technischer Stearylalkohol mit einer Hydroxylzahl von 206.

Nur mit den bei Raumtemperatur flüssigen Monoalkoholen der Beispiele 1h und 1i mit einer Hydroxylzahl unter 250 kann die gewünschte niedrige Viskosität erreicht werden.

Beispiel 2:

Herstellung eines niedrigviskosen 1-K-Polyurethan-Klebstoffs

Ansatz:

A)	500,0 g	Desmodur VKS-H(R)
B)	200,0 g	partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
C)	300,0 g	Polypropylenglykol, OHZ = 28
D)	0,5 g	Formrez UL 24(R)
E)	0,5 g	Benzoylchlorid
F)	0,8 g	Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Formrez UL 24(R) (Firma Witco) ist ein Sn-haltiger Beschleuniger.

Herstellung:
Die Komponenten A, B und C wurden unter Stickstoff in einem Rühraggregat gemischt und mit der Komponente D versetzt. Unter Rühren und Erwärmen wurde die Temperatur bis auf 120 °C gebracht und danach noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, bis ein NCO-Gehalt von 13,8% erreicht war. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt und die Komponente E zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Komponente F eingerührt.
Man erhielt einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	13,8 %
Viskosität nach Herstellung	7.000 mPas
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung	

bei 40 °C	8.700 mPas
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40 °C	12.200 mPas
offene Zeit auf Buche 20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80 °C geprüft nach Watt 91	11,0 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	5,4 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	6,2 N/mm^2

Die Messung der Viskosität erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Wärmestandfestigkeit wird mit dem vom Fachverband der Klebstoffindustrie entwickelten Wood Adhesives Temperature Test WATT'91 geprüft.

Die Messung der Zugscherfestigkeit wird nach der europäischen Norm EN 204 durchgeführt.

Für die Beanspruchungsgruppe D3 werden die Klebeverbindungen nach 7 Tagen Lagerung bei Normklima 4 Tage in kaltem Wasser belastet; für die Beanspruchungsgruppe D4 werden die Klebeverbindungen nach 7 Tagen Lagerung bei Normklima 6 Stunden in kochendem Wasser belastet.

Die Messung der Zugscherfestigkeit erfolgt jeweils 7 Tag nach der Belastung.

Beispiel 3:

Herstellung eines niedrigviskosen 1-K-Polyurethan-Klebstoffs

Ansatz:

A)	500,0 g	Desmodur VKS-H(R)
B)	300,0 g	partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
C)	300,0 g	Polypropylenglykol, OHZ = 28
D)	0,5 g	Formrez UL 24(R)
E)	0,5 g	Benzoylchlorid
F)	0,8 g	Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	12,0 %
Viskosität nach Herstellung	7.600 mPas
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40 °C	8.500 mPas
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40 °C	10.000 mPas
offene Zeit auf Buche 20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80 °C geprüft nach Watt 91	8,5 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung	

EN 204 D3	6,8 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung	
EN 204 D4	6,4 N/mm^2

Vergleichsbeispiel 1:

Klebstoff auf Basis von reinem Diphenylmethandiisocyanat

Ansatz:

A)	500,0 g	Diphenylmethandiisocyanat, rein
B)	200,0 g	partiell dehydratisiertes Ricinusöl, OHZ = 70
C)	300,0 g	Polypropylenglykol, OHZ = 28
D)	0,5 g	Formrez UL 24(R)
E)	0,5 g	Benzoylchlorid
F)	0,8 g	Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	15,1 %
Viskosität nach Herstellung	1.200 mPas
Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40 °C	2.000 mPas
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40 °C	4.000 mPas

offene Zeit auf Buche	
20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80 °C	
geprüft nach Watt 91	2,9 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung	
EN 204 D3	0,7 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung	
EN 204 D4	0,3 N/mm^2

Vergleichsbeispiel 2:

Klebstoff auf Basis von polymerem Diphenylmethandiisocyanat ohne momofunktionelle Verbindung als Ersatz für Polyol

Ansatz:

A)	500,0 g	Desmodur VKS-H(R)
C)	500,0 g	Polypropylenglykol, OHZ = 28
D)	0,5 g	Formrez UL 24(R)
E)	0,5 g	Benzoylchlorid
F)	0,8 g	Bis-[2-N,N-(dimethylamino)ethyl]ether

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.
Man erhält einen klaren, hellbraunen Klebstoff mit folgenden Eigenschaften:

NCO-Gehalt	14,4 %
Viskosität nach Herstellung	5.600 mPas

Viskosität nach 5 Wochen Lagerung bei 40 °C	84.000 mPas
Viskosität nach 12 Wochen Lagerung bei 40 °C	geliert
offene Zeit auf Buche 20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte	15 min
Wärmestandfestigkeit bei 80 °C geprüft nach Watt 91	10,2 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D3	6,3 N/mm^2
Zugscherfestigkeit nach Belastung EN 204 D4	5,3 N/mm^2

Patentansprüche

1. Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, enthaltend
   a) Prepolymere, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität größer als 2 und bis zu 4, wobei das NCO:OH-Äquivalentverhältnis zwischen 2,5:1 bis 15:1 liegt,
   b) gewünschtenfalls Zusatzstoffe,
   c) gewünschtenfalls Lösungsmittel,

   dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen, die bei Raumtemperatur flüssig sind und eine Hydroxylzahl von 30 bis 250, bevorzugt 50 bis 150, aufweisen, darstellen.

2. Niedrigviskose, zumindest vorwiegend lösungsmittelfreie Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe, bestehend aus
   a) 75 bis 100 Gew.% Prepolymeren, herstellbar durch Reaktion von Alkoholen mit einem stöchiometrischen Überschuß von polyfunktionellen Isocyanaten mit einer mittleren Funktionalität von größer 2 und bis zu 4, wobei das NCO:OH-Äquivalentverhältnis zwischen 2,5:1 bis 15:1 liegt,
   b) gewünschtenfalls 0,01 bis etwa 20 Gew.% an Zusatzstoffen,
   c) gewünschtenfalls bis zu etwa 5 Gew.% an Lösungsmitteln,

dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Mischungen von Polyolen mit im Mittel monofunktionellen Alkoholen, die bei Raumtemperatur flüssig sind und eine Hydroxylzahl von 30 bis 250, bevorzugt 50 bis 150, aufweisen, darstellen.

3. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen aus Polyolen und im Mittel monofunktionellen Alkoholen 5 bis 60 Gew.%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.% der im Mittel monofunktionellen Alkohole enthalten.

4. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole Polyether auf Basis von Polypropylenoxid darstellen.

5. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der im Mittel monofunktionelle Alkohol dehydratisiertes Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 150, bevorzugt 60 bis 110 darstellt.

6. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe aus den Gruppen der Katalysatoren, Alterungs- und Lichtschutzmittel, Trockenmittel, Stabilisatoren, Haftvermittler, Weichmacher, Pigmente und Füllstoffe ausgewählt sind.

7. Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis etwa 20 Gew.% - bezogen auf Klebstoff - an

Bis-[2-N,N-(dialkylamino)alkyl)]ethern, Zinn-Verbindungen und Säurechloriden von Carbonsäuren enthalten.

8. Verwendung der Einkomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum Verkleben von flexiblen und starren Substraten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/28 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 505 778 (ROBERTSON) 19 March 1985 see column 1, line 57 - column 3, line 50; claims 1,6	1-4
A	WO,A,91 04998 (HENKEL) 18 April 1991 see page 5, line 17 - page 12, line 4; claims 1-10	1
A	DE,A,41 14 022 (HENKEL) 5 November 1992 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 1995	11. 05. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00570

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4505778	19-03-85	AU-B-	566966	05-11-87
		AU-A-	3540784	22-05-86
		DE-A-	3471707	07-07-88
		EP-A,B	0140537	08-05-85
		JP-C-	1854295	07-07-94
		JP-A-	60075699	30-04-85
WO-A-9104998	18-04-91	DE-A-	3932171	04-04-91
		AT-T-	109489	15-08-94
		DE-D-	59006724	08-09-94
		EP-A-	0494219	15-07-92
		ES-T-	2057590	16-10-94
		US-A-	5278223	11-01-94
DE-A-4114022	05-11-92	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00570

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/28 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 505 778 (ROBERTSON) 19. März 1985 siehe Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 50; Ansprüche 1,6	1-4
A	WO,A,91 04998 (HENKEL) 18. April 1991 siehe Seite 5, Zeile 17 - Seite 12, Zeile 4; Ansprüche 1-10	1
A	DE,A,41 14 022 (HENKEL) 5. November 1992 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. April 1995	11. 05. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00570

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4505778	19-03-85	AU-B-	566966	05-11-87
		AU-A-	3540784	22-05-86
		DE-A-	3471707	07-07-88
		EP-A,B	0140537	08-05-85
		JP-C-	1854295	07-07-94
		JP-A-	60075699	30-04-85
WO-A-9104998	18-04-91	DE-A-	3932171	04-04-91
		AT-T-	109489	15-08-94
		DE-D-	59006724	08-09-94
		EP-A-	0494219	15-07-92
		ES-T-	2057590	16-10-94
		US-A-	5278223	11-01-94
DE-A-4114022	05-11-92	KEINE		